

ЛЕКЦИЯ 8

§ 6.3. Спектры водорода и щелочных металлов. Спин электрона

1. Спектры испускания и поглощения атомарного водорода [3].

В соответствии со вторым постулатом Бора положим, что электрон может переходить скачком с одной орбиты на другую. Переход с более удаленной орбиты на более близкую связан с испусканием одного фотона – такова причина возникновения характерного для одноатомного вещества, в данном случае водорода, линейчатого спектра. Определим энергии и частоты фотонов спектра атомарного водорода.

Пусть электрон переходит с n -й орбиты на k -ю, где $n > k$ (следовательно, $E_n > E_k$). При этом излучается фотон энергии $\varepsilon_{k,n}$ и частоты $\nu_{k,n}$ (первый индекс показывает номер орбиты, на которую перешел электрон, второй – номер орбиты, с которой он перешел при испускании данного фотона). Имеем:

$$E_n - E_k = h\nu_{k,n}. \quad (6.36)$$

Следовательно,

$$\nu_{k,n} = \frac{E_n - E_k}{h} = \frac{E_n - E_k}{2\pi\hbar}. \quad (6.37)$$

Подставляя в это выражение значения E_1 из (49.13), находим:

$$\nu_{k,n} = \frac{mZ^2e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (6.38)$$

Введем обозначение:

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} = 3,28985 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}, \quad (6.39)$$

где R – «постоянная Ридберга». Это значение постоянной Ридберга получено в предположении, что ядро неподвижно, т. е. масса его равна бесконечности. Учет конечного значения массы ядра сводится к введению в (6.31) вместо массы электрона приведенной массы

$$m^* = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}},$$

где M – масса ядра. Точное значение постоянной Ридберга для водорода составляет:

$$R_H = 3,28805 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\nu_{k,n} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (6.40)$$

В случае Z , отличного от единицы,

$$\nu_{k,n} = R_A Z^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (6.41)$$

и R_A взято в соответствии с массой атомного ядра.

Фиксируя значение k и меняя n , получаем набор частот, носящий название «спектральной серии». Так, при $k = 1$ и $n = 2, 3, 4, \dots$ получаем частоты $\nu_{1,2}$; $\nu_{1,3}$; $\nu_{1,4}$ и т. д., отвечающие переходу электрона со второго, третьего, четвертого и

т. д. слоев орбит на орбиту первого слоя. Фотоны первой серии имеют энергию от 10,15 эв и выше – все они лежат в ультрафиолетовой области спектра. С ростом n соседние частоты все меньше и меньше отличаются друг от друга:

$$\begin{aligned} \nu_{1,2} &= \left(1 - \frac{1}{4}\right)R = \frac{3}{4}R, \\ \nu_{1,3} &= \left(1 - \frac{1}{9}\right)R = \frac{8}{9}R, \\ \nu_{1,4} &= \left(1 - \frac{1}{16}\right)R = \frac{15}{16}R, \\ &\dots\dots\dots \\ \nu_{1,\infty} &= \left(1 - \frac{1}{\infty}\right)R = R. \end{aligned} \tag{6.42}$$



Рис. 83. Линии в спектре атома водорода

Линии в спектре идут все гуще и гуще, накапливаясь у предельной частоты дискретного спектра $\nu_{1,\infty} = R$ (рис. 83). Однако на этом спектр не кончается. Частота $\nu_{1,\infty}$ получается в результате перехода электрона на первую орбиту с бесконечно удаленной орбиты, на которой его кинетическая энергия равна нулю. Как уже отмечалось, электрон, будучи удален от ядра, может иметь любую положительную энергию E . При переходе из такого состояния на первую орбиту будет испущен фотон энергии

$$\varepsilon = E - E_1 > E_\infty - E_1 \tag{6.43}$$

и частоты

$$\nu = \frac{E - E_1}{h} > \nu_{1,\infty}. \tag{6.44}$$

Эти переходы легко проследить по графику энергий « протон – электрон» (рис. 84). Все линии этой серии (серии Лаймана) лежат в ультрафиолетовой области спектра от значений

$$\lambda_{1,2} = \frac{c}{\nu_{1,2}} = \frac{4c}{3R} = 1215,68 \text{ \AA}$$

до границы серии

$$\lambda_{1,\infty} = \frac{c}{\nu_{1,\infty}} = \frac{c}{R} = 911,23 \text{ \AA}$$

и далее – переходы на первый уровень свободного электрона, с $E > 0$.

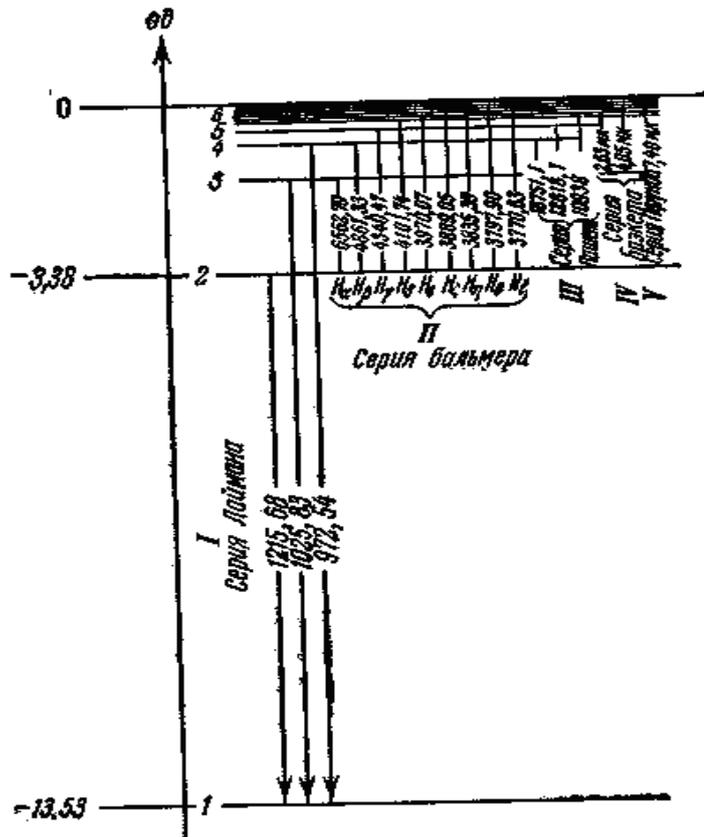


Рис. 84. Основные серии атома водорода

Аналогично, полагая $k = 2$ и $n = 3, 4, 5, \dots$, получаем частоты второй серии, возникающей при переходе электрона на вторую устойчивую орбиту. Эти частоты равны:

$$\begin{aligned}
 \nu_{2,3} &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) R = \frac{5}{36} R, \\
 \nu_{2,4} &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) R = \frac{3}{16} R, \\
 \nu_{2,5} &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right) R = \frac{21}{100} R, \\
 &\dots\dots\dots \\
 \nu_{2,\infty} &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\infty} \right) R = \frac{1}{4} R.
 \end{aligned} \tag{6.44}$$

и затем $\nu > \nu_{2,\infty}$ (сплошной спектр).

Первые четыре линии этой (бальмеровской) серии лежат в видимой области спектра:

$$\begin{aligned}
 \lambda_{2,3} &= \frac{c}{\nu_{2,3}} = 6562,8 \text{ \AA} && \text{(красная линия),} \\
 \lambda_{2,4} &= 4861,3 \text{ \AA} && \text{(синяя линия),} \\
 \lambda_{2,5} &= 4340,5 \text{ \AA} && \text{(фиолетовая линия),} \\
 \lambda_{2,6} &= 4101,7 \text{ \AA} && \text{(фиолетовая линия).}
 \end{aligned}$$

Остальные линии этой серии, начиная с $\lambda_{2,7} = 3970,1 \text{ \AA}$, расположены уже в ультрафиолетовой области. Граница серии – $\lambda_{2,\infty} = 3646 \text{ \AA}$, а далее идет сплошной спектр.

Аналогично получаем частоты третьей, четвертой, пятой и других серий: $\nu_{3,n}$ ($n = 4, 5, 6, \dots$); $\nu_{4,n}$ ($n = 5, 6, 7, \dots$); $\nu_{5,n}$ ($n = 6, 7, 8, \dots$); ..., лежащих уже в инфракрасной области. На **рис. 83** показаны первые три серии спектра водорода. Остальные серии в принятом масштабе показать нельзя.

Сравнение длин волн, вычисленных из приведенных формул и полученных на опыте, показывает, что излагаемая теория с хорошей точностью отражает объективные закономерности. Современная квантовая теория, учитывающая требования теории относительности, достигла еще большей точности. Далее из этих формул следует, что любую частоту в спектре одноэлектронного атома можно представить в виде:

$$\nu_{k,n} = \frac{RZ^2}{k^2} - \frac{RZ^2}{n^2}. \quad (6.45)$$

Поэтому можно каждой орбите с номером n сопоставить величину, равную

$$T_n = \frac{RZ^2}{n^2}. \quad (6.46)$$

Эта величина получила название **спектрального термина**. Разность термов двух орбит k и n дает частоту спектральной линии, возникающей при переходе электрона с одной орбиты на другую, в соответствии с (6.45).

Перейдем теперь к спектрам поглощения.

Переход электрона с более близких к ядру орбит на более удаленные связан с увеличением энергии атома и может происходить только при поглощении атомом соответствующей энергии. Так, например, для перехода с первой орбиты на третью атом должен поглотить количество энергии, равное

$$E_3 - E_1 = h\nu_{1,3}. \quad (6.47)$$

Именно эту энергию атом отдает с испускаемым фотоном при переходе с третьей орбиты на первую. Следовательно, переход с первой на третью орбиту возможен при поглощении атомом фотона частоты $\nu_{1,3}$. То же относится и к любым другим переходам с поглощением: атом способен поглощать лишь те частоты, которые испускает сам (ср. с законом теплового излучения Кирхгофа).

Спектр поглощения возникает при прохождении излучения с непрерывным спектром через толщу газа. Например, спектр поглощения звезд или Солнца возникает при прохождении потока излучения, испускаемого плотной фотосферой (непрерывный спектр), через разреженную атмосферу звезды.

Из этого потока излучения атомы будут поглощать излучение характерных частот. Следовательно, относительная интенсивность этих частот в спектре будет убывать – на соответствующих местах непрерывного спектра возникнут «черные» линии.

Характер образующегося таким образом спектра поглощения зависит от многих обстоятельств. При поглощении фотонов атомы переходят в возбужденное состояние, в котором они пребывают в течение времени порядка 10^{-8} сек^*). Поэтому

двукратные последовательные поглощения фотона одним атомом практически исключаются. Это означает, что поглощение происходит из того состояния, которое определяется температурой, давлением и пр. Так, если, например, речь идет о водороде, то при относительно малых температурах ($\sim 1000^\circ \text{K}$) атомы не будут возбуждены и поглощение будет происходить только с первого энергетического уровня.

Следовательно, спектр поглощения водорода будет содержать линии только первой серии. При температурах $\sim 10\,000 \text{ K}$ значительная часть водорода возбуждена соударениями атомов, так что становится возможным поглощение фотонов со второго и более высоких уровней. В спектре поглощения возникают интенсивные линии второй серии, лежащей в видимой области спектра. При температурах $\sim 10^5 \text{ K}$ водород будет практически целиком ионизован и спектр поглощения возникнуть вообще не сможет.

Указанные здесь трудности идентификации водорода и, очевидно, также других элементов по их спектрам (испускания или поглощения) являются отнюдь не единственными. Мы хотим лишь подчеркнуть, что весьма удобный и чувствительный спектральный анализ не является столь простым, как это часто представляется, и требует тщательного физического анализа каждой практической задачи.

Водородоподобные ионы [2]. Напишем спектральную формулу для однократно ионизованного атома гелия He^+ :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{He}^+}} = R_{\text{He}} Z_{\text{He}}^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 4 \cdot \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M_{\text{He}}}} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (6.48)$$

Эта формула, так же как и формула для спектральных серий водорода, была найдена эмпирическим путем и получила объяснение только в квантовой теории атомов.

Аналогичным образом могут быть написаны спектральные формулы для ионов Li^{++} , Be^{+++} и др.

Первые члены серии Лаймана ($k=1$) для этих ионов обнаружены; они находятся в далекой ультрафиолетовой части спектра.

2. Спектры щелочных металлов

Спектры щелочных металлов в общих чертах сходны со спектром водорода [3]. Причина этого состоит в следующем. В таблице Менделеева щелочные металлы следуют за инертными газами, атомы которых обладают большой устойчивостью. Переход от атома инертного газа к атому щелочного металла обусловлен увеличением заряда ядра на e и возрастанием числа электронов атома на один электрон. В отличие от остальных электронов этот добавочный электрон слабо связан. В этом легко убедиться, сопоставляя энергию ионизации атомов инертных газов и следующих за ними атомов щелочных металлов.

Таблица 4

Атом	He	Li	Ne	Na	Ar	K	Kr	Rb	Xe	Cs
Z	2	3	10	11	18	19	36	37	54	55
Энергия ионизации в эВ	24,48	5,37	21,47	5,09	15,68	4,32	13,94	4,19	12,08	3,86

Следовательно, можно считать, что у щелочного металла с порядковым номером Z устойчивую структуру образуют $Z - 1$ электронов. Эти электроны образуют оболочку, подобную электронной оболочке предшествующего по таблице атома инертного газа. В поле этого иона движется один электрон, подобно одному электрону атома водорода.

То обстоятельство, что этот электрон движется не в поле ядра, но в сложном поле иона, приводит к некоторому отличию термов атомов щелочных металлов от (6.46). Ридберг нашел для них следующую эмпирическую формулу:

$$T_n = \frac{R}{(n + \sigma)^2}, \quad (6.49)$$

где R имеет то же значение, что и в (6.48), n – целое число, σ – поправка, имеющая постоянное значение при вычислении каждой серии спектра, но разная для разных серий.

Однако если в общих чертах закономерности спектров щелочных металлов понятны, то одна особенность не может быть объяснена в рамках указанных представлений. Особенность эта состоит в том, что ряд линий спектра расщепляется и представляет собой не одиночные линии, а дублеты. Хорошо известен яркий дублет желтой линии натрия. λ линий дублета отличается на $\Delta\lambda = 5,977 \text{ \AA}$ ($\lambda_1 = 5889,953 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 5895,930 \text{ \AA}$). Соответствующие линии расщеплены и в спектрах остальных щелочных металлов, причем с ростом атомного номера расстояние $\Delta\lambda$ между компонентами дублета увеличивается.

Анализ решений уравнения Шредингера не дает никаких оснований для объяснения спектральных дублетов.

3. Спин электрона

В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек показали, что описанная особенность спектров (а также некоторые другие факты, на которых мы не останавливались) может быть объяснена, если принять, что электроны обладают с о б с т в е н н ы м и (т. е. не связанными с орбитальным или другим видом движения) м е х а н и ч е с к и м и м а г н и т н ы м м о м е н т а м и. Наличие этих свойств внутренне присуще и столь же неотъемлемо для электрона, как и наличие собственной массы покоя m_{0e} и собственного заряда $-e$.

Если бы электрон можно было представить в виде шарика, несущего заряд, то это означало бы, что шарик вращается. Он обладал бы механическим моментом импульса (количества движения). Вращение зарядов – круговые токи – обусловили бы вместе с тем появление и магнитного момента. Отсюда название нового свойства электрона – спин (от англ. spin – вертено). Конечно, такое упрощенное

представление об электро́не – вращающемся шарике – неправильно. Поэтому, говоря о спине электрона, о спиновом механическом и магнитном моментах, мы будем иметь в виду не эту примитивную модель, а просто наличие у электрона внутренне присущих ему собственных механического и магнитного моментов.

Спиновый механический момент электрона L_σ должен выражаться формулой:

$$L_\sigma = \hbar \sqrt{\sigma(\sigma+1)}, \quad (6.50)$$

где σ – спиновое квантовое число, отвечающее азимутальному квантовому числу l теории Шредингера. Число различных проекций механического момента на ось z , т. е. $L_{\sigma z}$, соответственно равно

$$2\sigma+1. \quad (6.51)$$

Если мы хотим с помощью спина объяснить расщепление спектральных линий, а значит и термов, на два подуровня, остается предположить, что

$$2\sigma+1=2. \quad (6.52)$$

Следовательно, спиновое квантовое число σ не целое, как l , а равно $1/2$:

$$\sigma = \frac{1}{2}. \quad (6.53)$$

Отсюда следует, что собственный механический момент электрона L_σ может иметь лишь одно-единственное значение:

$$L_\sigma = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}. \quad (6.54)$$

Проекция момента на ось z в соответствии с (49.24) должна иметь вид:

$$L_{\sigma z} = L_s = s\hbar, \quad (6.55)$$

где s не должен по модулю превышать σ (проекция вектора не может превышать величину вектора!); но s может иметь разные знаки. В соответствии с этим находим, что s может иметь лишь два значения:

$$s = \pm \sigma = \pm \frac{1}{2}. * \quad (6.56)$$

Таким образом, проекция собственного механического (а значит и магнитного) момента на ось z может принимать лишь два отличающихся знаком значения:

$$L_s = \pm \frac{1}{2} \hbar = s\hbar. \quad (6.57)$$

Прямое подтверждение наличия спина электрона следует из опыта Штерна и Герлаха. Идея опыта состоит в следующем. Если магнитный диполь находится в однородном магнитном поле, то на него действует момент сил, но результирующая сила равна нулю.

При движении в таком поле диполь будет ориентироваться по полю, но траектория его не изменится. Если же диполь находится в неоднородном поле, то на его полюсы действуют различные силы и результирующая отлична от нуля. В таком поле траектория диполя будет зависеть от направления его дипольного момента. Сказанным можно воспользоваться для определения магнитных моментов атомов. Экспериментальная трудность решения задачи состояла в том, что необходимо было реализовать магнитное поле с неоднородностью, ощутимой

на расстояниях порядка размеров атомов, т. е. $\sim 1 \text{ \AA}$. Этого удалось добиться с помощью магнитов со специально подобранными полюсными наконечниками. Источником атомного пучка служила маленькая электропечь, в которую помещалось вещество, подлежащее изучению. Тонкий пучок атомов выделялся с помощью ряда диафрагм, пропускаясь сквозь сильно неоднородное магнитное поле и попадал на пластинку, на которой и осаждался. Тонкий штрих (след атомарного пучка в отсутствие магнитного поля) при наличии мощного неоднородного поля расщеплялся.

На **рис. 85** показаны результаты опытов Штерна и Герлаха с литием. Литий, серебро, атомарный водород давали всегда двойной след. Согласно теории Шредингера, магнитный момент, обусловленный орбитальным движением электрона атома водорода, а также каждого из трех электронов лития равен нулю. Так же равен нулю суммарный магнитный момент орбитального движения всех электронов атома серебра. Значит, расщепление в магнитном поле пучка атомов этих элементов объясняется двумя возможными ориентациями спинового магнитного момента валентного электрона, что хорошо согласуется с заключением о спине из данных спектроскопии (6.57).

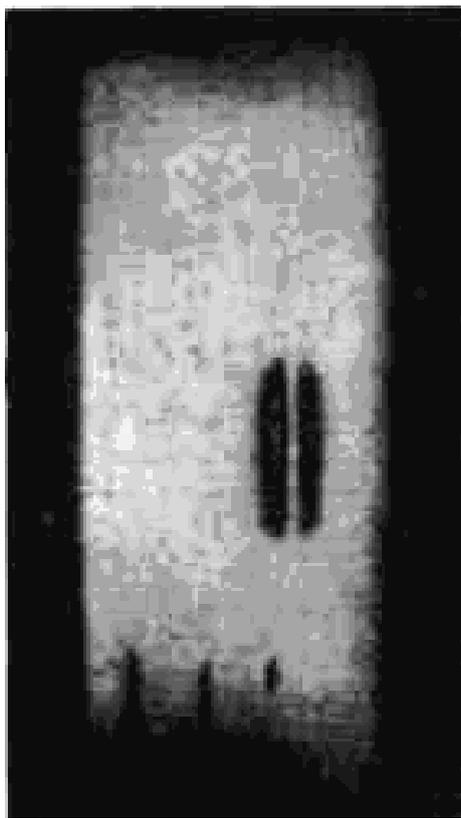


Рис. 85. Экспериментальное подтверждение наличия спина

* Все сказанное выше отнюдь не претендует на строгость. Это лишь рассуждения по аналогии для того, чтобы нащупать правильный путь. Поэтому мы не можем здесь вдаваться в рассуждения о том, почему невозможно значение $s = 0$. Точная теория спина электрона следует из уравнения

Дирака, которое отличается от уравнения Шредингера тем, что удовлетворяет требованиям теории относительности.

Найдем теоретическое значение постоянной Ридберга R [2].

В спектральном виде:

$$\frac{1}{\lambda_{21}} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (6.58)$$

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{mc}{\hbar} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\alpha^2}{\Lambda}.$$

Подставляя сюда значения комптоновской длины волны электрона Λ и постоянной тонкой структуры α , найдем:

$$R = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{137} \right)^2 \frac{1}{3,86 \cdot 10^{-11}} \tilde{h} \tilde{\nu}^{-1}. \quad (6.59)$$

Точный расчет дает $R = 109737,3 \text{ см}^{-1}$ (постоянная Ридберга в спектральном виде отличается скоростью света в знаменателе).

Мы получили численное значение R , почти совпадающее, но все-таки не равное значению $R = 109677,6 \text{ см}^{-1}$, определенному для водорода экспериментально. Исследуем причину этого расхождения.

При составлении уравнения Шредингера для водородоподобных атомов мы считали, что электрон находится в кулоновском поле неподвижного ядра. На самом же деле следовало рассматривать движение электрона и движение ядра вокруг их общего центра масс. Как известно из классической механики, в уравнение движения в таких случаях вместо масс взаимодействующих тел входит приведенная масса m^* обеих частиц. Этот вывод сохраняется и в квантовой механике. В нашем случае:

$$m^* = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}, \quad (6.60)$$

где m – масса электрона, M – масса ядра.

Из (6.60) видно, что $m^* = m$ только при $M = \infty$. Следовательно, при расчете мы получили значение постоянной Ридберга не для реального, а для некоторого мысленного бесконечно тяжелого ядра: $R_\infty = 109737,3 \text{ см}^{-1}$. Воспользовавшись численным значением R_∞ , легко получить величину R для любого конкретного ядра. В частности, для водорода:

$$\frac{m}{M} = \frac{1}{1836,1} \text{ и } R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{1}{1836,1}} = 109677,6 \tilde{h} \tilde{\nu}^{-1} \quad (6.61)$$

Превосходное согласие вычисленного из теории значения R_H и значения R , полученного для водорода экспериментально, является блестящим подтверждением правильности применения квантово механических представлений к атомам.

В табл. 5 приведены $\lambda_{\text{эсп}}$ и $\lambda_{\text{теор}}$, вычисленные по формуле (6.58) с учетом (6.61) для первых трех линий серии Бальмера.

Таблица 5

Теоретические и экспериментальные значения λ для трех первых линий серии Бальмера

Линия	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{A}$	$\lambda_{\text{теор}}, \text{A}$
H_{α}	6562,78	6564,7
H_{β}	4861,32	4862,7
H_{γ}	4340,46	4341,7

Изотопический сдвиг. Кроме легкого изотопа водорода H существуют два тяжелых изотопа водорода: дейтерий D и тритий T. Ядро дейтерия, кроме протона, содержит один нейтрон, а ядро трития – два нейтрона. Спектры тяжелых изотопов водорода описываются, конечно, той же формулой (6.58), но в качестве R следует брать R_D для дейтерия и R_T для трития.

Расчет по формуле (6.61) дает:

$$R_D = 109707,4 \text{ см}^{-1},$$

$$R_T = 109717,5 \text{ см}^{-1}.$$

Различие R_H , R_D и R_T приводит к различию длин волн одних и тех же линий в спектрах различных изотопов водорода.

В табл. 6 приведены для сравнения длины волн первых трех линий серии Лаймана в спектрах водорода и дейтерия.

Еще большее различие наблюдается для длин волн серии Бальмера в спектрах водорода и дейтерия. Например, линии H_{α} и D_{α} различаются на 1,7 A.

Различие в длинах волн идентичных линий в спектрах различных изотопов одного и того же элемента называется изотопическим сдвигом. Изотопический сдвиг в спектрах водорода и дейтерия настолько велик, что отчетливо обнаруживается с помощью обычных спектральных приборов.

Таблица 6

Длины волн первых трех линий серии Лаймана в спектре водорода и дейтерия

λ_H, A	λ_D, A	$\Delta\lambda, \text{A}$
1215,66	1215,33	0,33
1025,72	1025,44	0,28
972,53	972,27	0,26

§ 6.4. Строгое решение уравнения Шредингера*

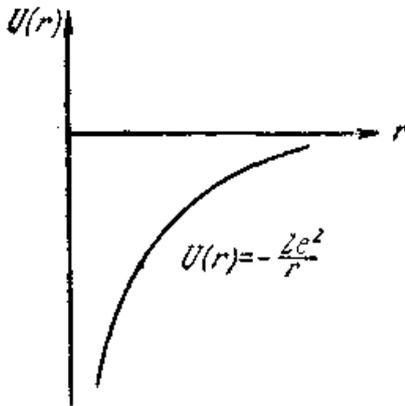


Рис. 86. Потенциальная энергия взаимодействия в атоме водорода

Простейшими атомными системами являются атом водорода и водородоподобные атомы, т. е. такие атомы, у которых в поле ядра находится только один электрон [2]. К водородоподобным атомам относятся однократно ионизованный атом гелия He^+ с зарядовым числом $Z = 2$, двукратно ионизованный атом лития Li^{++} с $Z = 3$ и т. д.

Энергетические уровни водородоподобных атомов

Потенциальная энергия водородоподобного атома равна:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}; \quad (6.62)$$

потенциальная кривая изображена на рис. 86. Уравнение Шредингера в этом случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi. \quad (6.63)$$

Физический смысл имеют лишь однозначные, конечные, непрерывные и гладкие решения этого уравнения.

Выражение (6.62) сферически-симметрично. Поэтому целесообразно решать уравнение (6.63) в сферических координатах r, ϑ, φ (рис. 75). В общем случае волновая функция является функцией трех координат: $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi)$. Мы ограничимся, однако, исследованием сферически симметричных решений, т. е. решений, не зависящих от углов ϑ, φ . При этом, конечно, большое количество решений будет потеряно. К ним мы вернемся несколько позже. Воспользуемся выражением оператора Лапласа в сферических координатах, когда ψ зависит только от r :

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d}{dr}. \quad (6.64)$$

Подставим выражение (6.64) в уравнение Шредингера (6.63):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\psi}{dr} \right) - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi.$$

Обозначив $\frac{d\psi}{dr} = \psi'$ и $\frac{d^2 \psi}{dr^2} = \psi''$, получаем

$$\psi'' + \frac{2}{r} \psi' + \frac{\beta}{r} = k^2 \psi, \quad (6.65)$$

где

$$\beta = \frac{2mZe^2}{\hbar^2} \quad \text{и} \quad k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (6.66)$$

Чтобы упростить это уравнение, произведем замену переменных. Положим

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r}, \quad (6.67)$$

Тогда

$$\psi' = \frac{u'}{r} - \frac{1}{r^2}u, \quad \psi'' = \frac{u''}{r^2}u' + \frac{2}{r^3}u.$$

Подставляя эти выражения в (6.65), получим уравнение Шредингера в виде:

$$u'' + \beta \frac{u}{r} = k^2 u. \quad (6.68)$$

Исследуем это уравнение. Прежде всего изучим поведение функции $u(r)$ на бесконечности. При $r \rightarrow \infty$ членом $\frac{\beta}{r}u$ можно пренебречь по сравнению с k^2u .

Поэтому при больших r вместо уравнения (6.68) получим

$$u''_{\infty} = k^2 u. \quad (6.69)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$u_{\infty} = Ae^{-kr} + Be^{kr},$$

где A и B – некоторые константы.

Функция $u_{\infty} = Ae^{-kr}$ конечна при всех r лишь в том случае, если $B = 0$. Следовательно,

$$u_{\infty} = Ae^{-kr}. \quad (6.70)$$

Функция (6.70) не является решением уравнения (6.68), но правильно отражает поведение этого решения на бесконечности. Поэтому будем искать решение уравнения (6.68) в виде

$$u = e^{-kr} \cdot f(r). \quad (6.71)$$

Поскольку поведение $u(r)$ при больших r правильно описывается функцией e^{-kr} , функция $f(r)$ при $r \rightarrow \infty$ должна изменяться медленнее, чем экспонента.

Найдем производные от u :

$$u' = -ke^{-kr} \cdot f + f'e^{-kr}, \\ u'' = ke^{-kr} \cdot f - 2ke^{-kr} \cdot f' + f''e^{-kr}.$$

Подставив эти выражения и (6.71) в уравнение (6.68), после приведения подобных членов получим

$$f'' - 2kf' + \frac{\beta}{r}f = 0. \quad (6.72)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде степенного ряда:

$$f(r) = \sum_{m=1}^{\infty} a_m r^m. \quad (6.73)$$

Подставив (6.73) в (6.72), получим:

$$\sum_{m=1}^{\infty} a_m m(m-1)r^{m-2} - 2k \sum_{m=1}^{\infty} a_m m r^{m-1} + \beta \sum_{m=1}^{\infty} a_m r^m = 0. \quad (6.74)$$

Так как равенство (6.74) должно удовлетворяться тождественно для любых значений r , сумма коэффициентов при любой степени r должна равняться нулю.

Приравняем нулю сумму коэффициентов при r^{n-1} :

$$a_{n+1}(n+1)n - 2ka_n \cdot n + \beta a_n = 0. \quad (6.75)$$

Из (6.75) легко получить рекуррентную формулу для коэффициентов ряда (6.72):

$$a_{n+1} = a_n \frac{2kn - \beta}{n(n+1)}. \quad (6.76)$$

В зависимости от величины β ряд (6.73) может оказаться бесконечным или может оборваться на некотором n -м члене, т. е. свестись к полиному.

Если ряд не обрывается, то при $n \rightarrow \infty$

$$a_{n+1} = a_n \frac{2k - \frac{\beta}{n}}{n+1} \cong \frac{2k}{n+1} a_n, \quad (6.77)$$

или

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \cong \frac{2k}{n+1}.$$

Такая рекуррентная формула, как нетрудно убедиться, справедлива для коэффициентов ряда:

$$e^{2kr} = \sum_n \frac{1}{n!} (2kr)^n. \quad (6.78)$$

Таким образом, если ряд, в который разлагается функция $f(r)$, не оказывается полиномом, то при больших n функция $f(r)$ ведет себя как e^{2kr} и $\psi(r)$ растет с увеличением r как $\frac{1}{r} e^{kr}$, т. е. не является конечной. Это решение, следовательно, должно быть отброшено.

Рассмотрим теперь случай, когда ряд (6.73) обрывается на n -м члене. При этом для некоторого n числитель в (6.76) должен обращаться в нуль:

$$2kn - \beta = 0.$$

Таким образом, ряд оканчивается на n -м члене, если

$$k = \frac{\beta}{2n}, \quad (6.79)$$

где n – некоторое целое число.

Подставляя в (6.79) значения k и β из (6.66), найдем возможные значения энергии водородоподобных атомов:

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (6.80)$$

или

$$E_n = -AZ^2 \frac{1}{n^2}, \quad (6.81)$$

где $A = \frac{me^4}{2\hbar^2}$, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Как и в случае прямоугольной потенциальной ямы, возможные значения энергии оказываются дискретными. Дискретность возникает из-за того, что мы потребовали, чтобы волновая функция электрона была конечной на сколь угодно больших расстояниях от ядра. При $E > 0$ энергия не квантуется, так как электрон, имеющий положительную энергию, может уходить на бесконечное расстояние от ядра.

Вернемся к формуле (6.81). Обратим внимание на структуру величины A .

Перепишем A в виде
$$A = \frac{1}{2} mc^2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2.$$

Величина A определяет энергию уровней и имеет размерность энергии. Размерность определяется величиной mc^2 – энергией покоя электрона. Кроме mc^2 в формулу входят универсальные постоянные \hbar и c и заряд e , определяющий кулоновское взаимодействие электрона с ядром. Эти величины входят в формулу в виде безразмерной комбинации $\frac{e^2}{\hbar c}$. Следует запомнить, что электрические заряды входят в решения квантово-механических задач всегда в виде этой комбинации, называемой постоянной тонкой структуры – α :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}.$$

Численное значение α также полезно запомнить. Теперь определим численное значение A :

$$A = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 = 13,6 \text{ эв}.$$

Для водорода $Z = 1$; из формулы (6.54) для энергии уровней атома водорода получим:

$$E_n = -13,6 \cdot \frac{1}{n^2} \text{ эв}.$$

При

$$n = 1 \quad E_1 = -13,6 \text{ эв},$$

$$n = 2 \quad E_2 = -13,6 \cdot \frac{1}{2^2} = -3,4 \text{ эв},$$

$$n = 3 \quad E_3 = -13,6 \cdot \frac{1}{3^2} = -1,5 \text{ эв}.$$

Уровни энергии сгущаются при $E \rightarrow 0$. При $E > 0$ электрон является свободным, и уровни энергии, как мы уже знаем, не квантуются (образуют непрерывный спектр). Уровни энергии атома водорода изображены на **рис. 87**.

Сделаем одно важное замечание. Те решения, которые мы получили, вообще говоря, не представляют собой полного набора решений. При решении уравнения Шредингера мы не рассматривали волновые функции, зависящие от углов ϑ и φ . Поэтому уровни энергии, которые были получены, – это уровни состояний, не зависящих от углов ϑ и φ , т. е. уровни с нулевым моментом количества движения.

Электрическое поле точечного заряда обладает той характерной особенностью, что рассмотрение полной задачи, включающей решения с

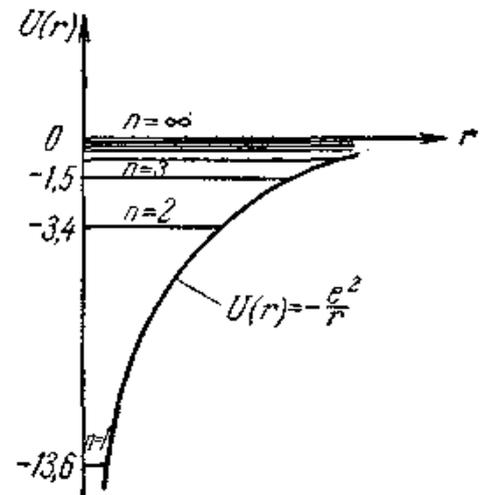


Рис. 87. Уровни энергии атома

ненулевыми моментами количества движения, не приводит к появлению новых уровней энергии.

Поэтому формула (6.80) содержит все уровни энергии водорода и водородоподобных атомов.

С точки зрения классической физики, устойчивые состояния электрона с нулевым моментом количества движения невозможны, так как при отсутствии вращения электрон должен был бы упасть на ядро. В квантовой механике такие состояния могут осуществляться. Это легко понять, применив к электрону, находящемуся в поле ядра, соотношение неопределенности. При приближении электрона к ядру неопределенность координаты становится все меньше и меньше, но зато при этом возрастает $\Delta p \cong \frac{2\pi\hbar}{\Delta x}$, а с ростом Δp растет и кинетическая энергия. Так как кинетическая энергия возрастает пропорционально $(\Delta p)^2$, то при уменьшении расстояния между электроном и ядром ее рост перегоняет уменьшение потенциальной энергии, и полная энергия электрона начинает расти. Дальнейшее уменьшение расстояния между электроном и ядром становится энергетически невыгодным, так что «упасть» на ядро электрон не может.